



(12) Offenlegungsschrift
(10) DE 195 21 483 A 1

(21) Aktenzeichen: 195 21 483.8
(22) Anmeldetag: 13. 6. 95
(43) Offenlegungstag: 4. 1. 96

(51) Int. Cl. 6:
C 09 K 19/30
G 09 F 9/35
G 02 F 1/13
C 07 C 25/24
C 07 C 43/225
C 07 C 69/753
// C09K 19/58,19/60,
C07C 43/247,69/757

DE 195 21 483 A 1

(30) Unionspriorität: (32) (33) (31)

28.06.94 EP 94 109 996.2

(71) Anmelder:

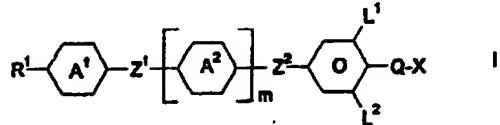
Merck Patent GmbH, 64293 Darmstadt, DE

(72) Erfinder:

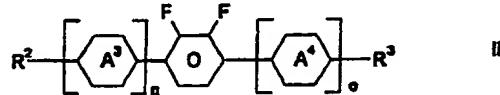
Plach, Herbert, Dr., 64291 Darmstadt, DE; Kompter, Michael, Dr., 64560 Riedstadt, DE; Tarumi, Kazuaki, Dr., 64342 Seeheim-Jugenheim, DE; Reiffenrath, Volker, 64380 Roßdorf, DE; Ichinose, Hideo, Odawara, Kanagawa, JP

(54) Flüssigkristallines Medium

(55) Die Erfindung betrifft eine AM-Flüssigkristallanzeige, bestehend aus
- einer AM-Diodenanordnung
- einem Paar paralleler Substrate und einem zwischen dem Paar Substraten angeordneten nematischen flüssigkristallinen Medium, das auf
a) einer Komponente A aus einer oder mehreren Verbindungen der Formel I



b) einer Komponente B aus einer oder mehreren Verbindungen der Formel II



basiert, worin

R¹, R², R³, Z¹, Z², (A¹), (A²), (A³), (A⁴),

Q, X, L¹, L², m, n und o die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung besitzen.

DE 195 21 483 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft eine AM-Anzeige (aktive Matrix), insbesondere eine MIM-Flüssigkristallanzeige (Metall-Isolator-Metalldiodeadressierte Matrix) sowie ein in dieser Anzeige verwendetes nematisches flüssigkristallines Medium.

Flüssigkristalle werden vor allem als Dielektrika in Anzeigevorrichtungen verwendet, da die optischen Eigenheiten solcher Substanzen durch eine angelegte Spannung beeinflußt werden können. Elektrooptische Vorrichtungen auf der Basis von Flüssigkristallen sind dem Fachmann bestens bekannt und können auf verschiedenen Effekten beruhen. Derartige Vorrichtungen sind z. B. Zellen mit dynamischer Streuung, DAP-Zellen (Deformation aufgerichteter Phasen), Gast/Wirt-Zellen, TN-Zellen mit verdrillt nematischer Struktur, STN-Zellen ("supertwisted nematic"), SBE-Zellen ("superbirefringence effect") und OMI-Zellen ("optical mode interference"). Die gebräuchlichsten Zellen beruhen auf dem Schadt-Helfrich-Effekt und besitzen eine verdrillt nematische Struktur.

Die Flüssigkristallmaterialien müssen eine gute chemische und thermische Stabilität und eine gute Stabilität gegenüber elektrischen Feldern und elektromagnetischer Strahlung besitzen. Ferner sollten die Flüssigkristallmaterialien eine niedrige Viskosität aufweisen und in den Zellen kurze Ansprechzeiten, tiefe Schwellenspannungen und einen hohen Kontrast ergeben. Weiterhin sollten sie bei üblichen Betriebstemperaturen, d. h. in einen möglichst breiten Bereich oberhalb und unterhalb Raumtemperatur, eine geeignete Mesophase besitzen, beispielsweise für die oben genannten Zellen eine nematische oder cholesterische Mesophase. Da Flüssigkristalle in der Regel als Mischungen mehrerer Komponenten zur Anwendung gelangen, ist es wichtig, daß die Komponenten untereinander gut mischbar sind. Weitere Eigenschaften, wie die elektrische Leitfähigkeit, die dielektrische Anisotropie und die optische Anisotropie, müssen je nach Zellentyp und Anwendungsgebiet unterschiedlichen Anforderungen genügen. Beispielsweise sollten Materialien für Zellen mit verdrillt nematischer Struktur eine positive dielektrische Anisotropie und eine geringe elektrische Leitfähigkeit aufweisen.

Beispielsweise sind für Matrix-Flüssigkristallanzeigen mit integrierten nichtlinearen Elementen zur Schaltung einzelner Bildpunkte (MFK-Anzeigen) Medien mit großer positiver dielektrischer Anisotropie, breiten nematischen Phasen, relativ niedriger Doppelbrechung, sehr hohem spezifischen Widerstand, guter UV- und Temperaturstabilität des Widerstands und niedrigem Dampfdruck erwünscht.

Derartige MIM-Anzeigen [J.G. Simmons, Phys. Rev. Band 155, Nr. 3, Seiten 657—660; K. Niwa et al, SID 84 Digest, Seiten 304—307, Juni 1984] eignen sich insbesondere für TV-Anwendungen (z. B. Taschenfernseher) oder für hochinformative Anzeigen für Rechneranwendungen (Laptop) und im Automobil- und Flugzeugbau. Neben Problemen hinsichtlich der Winkelabhängigkeit des Kontrastes und der Schaltzeiten resultieren bei MIM-Anzeigen Schwierigkeiten bedingt durch nicht ausreichend hohen spezifischen Widerstand der Flüssigkristallmischungen. Mit abnehmendem Widerstand verschlechtert sich der Kontrast einer MIM-Anzeige und es kann das Problem der "after image illumination" auftreten. Da der spezifische Widerstand der Flüssigkristallmischung durch Wechselwirkung mit den inneren Oberflächen der Anzeige im allgemeinen über die Lebenszeit einer MIM-Anzeige abnimmt, ist ein hoher (Anfangs)-Widerstand sehr wichtig, um akzeptable Standzeiten zu erhalten. Insbesondere bei low-volt-Mischungen war es bisher nicht möglich, sehr hohe spezifische Widerstände zu realisieren. Weiterhin ist es wichtig, daß der spezifische Widerstand eine möglichst geringe Zunahme bei steigender Temperatur sowie nach Temperatur- und/oder UV-Belastung zeigt. Die MIM-Anzeigen aus dem Stand der Technik genügen nicht den heutigen Anforderungen.

Ein schwieriges Problem bei der Herstellung des Paneels einer MIM-Diode-adressierten Matrixflüssigkristallanzeige, das eine Vielzahl Rasterelektroden aufweist, besteht darin, die parallel zu den MIM-Dioden auftretenden Streukapazitäten zu verringern. Bei zu großer Kapazität im Vergleich mit der Kapazität des mit der MIM-Diode zu adressierenden Pixels, ist eine höhere Adressierspannung erforderlich. Damit die Spannung an den Pixel konstantgehalten werden kann, wenn das Pixel sich im nicht gewählten Zustand befindet, muß außerdem die Kapazität der MIM-Dioden gegenüber jener der Pixel klein sein, da sonst an den Pixeln der nicht gewählten Bildzeile unerwünschte Spannungen entstehen, da viele Pixel in der gleichen Elektrode verbunden sind.

Eine mögliche Lösung dieses Problems besteht darin, eine besondere Sandwichstruktur, die sogenannte "seitliche MIM-Diode" [S. Morozumi et al, Japan Display '83, Seiten 404—407, 1983], zu verwenden.

Ein anderer Lösungsansatz für dieses Problem besteht in der Anwendung flüssigkristalliner Medien mit relativ hohen Kapazitäten. Bisher konnten flüssigkristalline Medien mit für die praktische Anwendung erforderlichen Werten für Doppelbrechung und Phasenbereich (z. B. Klärpunkt: ≥ 700) nur mit relativ niedrigen Kapazitäten der flüssigkristallinen Medien hergestellt werden, sofern auf Werte um ca. 98% für die Holding Ratio unter extremen Bedingungen (z. B. nach UV-E₂ Einwirkung) Wert gelegt wurde.

Es besteht somit immer noch ein großer Bedarf an MIM-Anzeigen mit sehr hohem spezifischen Widerstand und hohen Kapazitäten bei gleichzeitig großem Arbeitstemperaturbereich, kurzen Schaltzeiten und niedriger Schwellenspannung, die diese Nachteile nicht oder nur in geringem Maße zeigen.

Bei TN(Schadt-Helfrich)-Zellen sind Medien erwünscht, die folgende Vorteile in den Zellen ermöglichen:

- erweiterter nematischer Phasenbereich (insbesondere zu tiefen Temperaturen)
- Schaltbarkeit bei extrem tiefen Temperaturen (outdoor use, Automobil, Avi nik)
- Erhöhte Beständigkeit gegenüber UV-Strahlung (längere Lebensdauer).

Mit den aus dem Stand der Technik zur Verfügung stehenden Medien ist es nicht möglich, diese Vorteil unter gleichzeitigem Erhalt der übrigen Parameter zu realisieren.

Aus der internationalen Patentanmeldung WO 93/01253 sind MIM-Anzeigen bekannt, die aus einer Kompo-

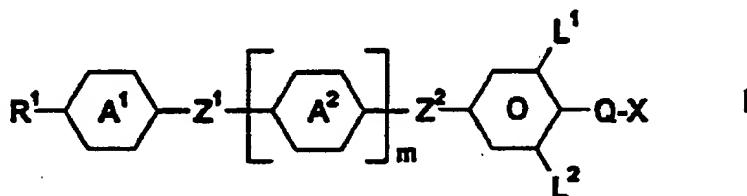
nente A mit positiver dielektrischer Anisotropie und einer Komponente B mit negativer dielektrischer Anisotropie bestehen, die sich aus 2,3-Difluorphenylestern, 2,3-Difluorphenylethern oder 2,3-Difluortolanen zusammensetzt. Diese Mischungen zeigen vergleichsweise hohe Werte für die Schwellenspannung und niedrige Voltage Holding Ratios nach Einwirkung von UV-Strahlung.

Die Aufgabe der Erfindung besteht in der Bereitstellung von Medien insbesondere für derartige MIM-Anzeigen, die die obengenannten Nachteile nicht oder nur in geringem Maße und vorzugsweise gleichzeitig sehr hohe spezifische Widerstände und niedrige Schwellenspannungen aufweisen. 5

Es wurde jetzt gefunden, daß diese Aufgabe gelöst werden kann, wenn man in Anzeigen erfindungsgemäß Medien verwendet.

Die Erfindung betrifft eine AM-Flüssigkristallanzeige, bestehend aus 10

- einer AM-Diodenordnung
- einem Paar paralleler Substrate und einem zwischen dem Paar Substraten angeordneten nematischen flüssigkristallinen Medium, das auf
 - a) einer Komponente A mit positiver dielektrischer Anisotropie aus einer oder mehreren Verbindungen der Formel I 15



worin

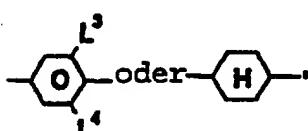
R¹ Alkyl, Alkyloxy, Alkenyloxy, Oxaalkyl oder Alkenyl mit 1 bis 15 C-Atomen,
Q CF₂, OCF₂, OCFH, OCH₂CFH, OCHFCF₂, OCF₂CF₂ oder eine Einfachbindung,

X F oder Cl,

Z¹ und Z² jeweils unabhängig voneinander —C≡C—, —COO—, —CH₂CH₂— oder eine Einfachbindung 30



jeweils unabhängig voneinander

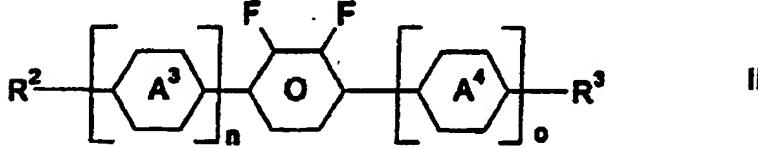


L¹, L², L³ und L⁴ jeweils unabhängig voneinander H oder F und 40

m 0 oder 1 bedeuten,

b) einer Komponente B mit negativer dielektrischer Anisotropie basiert, 45

dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente B aus einer oder mehreren Verbindungen der Formel II



besteht, worin

R² die Bedeutung von R¹ besitzt,

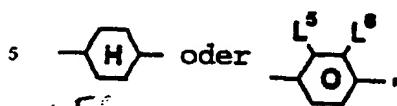
R³ die Bedeutung von R¹ oder X—Q besitzt,



und



jeweils unabhängig voneinander



10 L^5 und L^6 jeweils unabhängig voneinander H oder F,
n=1 oder 2 und
m=0 oder 1 bedeuten.
Die Erfindung betrifft ein nematisches Flüssigkristallmedium der obengenannten Zusammensetzung.
Durch die erfindungsgemäße AM-Flüssigkristallanzeige wird eine deutliche Ausdehnung des zur Verfügung stehenden Parameterraums ermöglicht.

15 Die erzielbaren Kombinationen aus Klärpunkt, Viskosität bei tiefer Temperatur, thermischer und UV-Stabilität und dielektrischer Anisotropie bzw. Schwellenspannung übertreffen bei weitem bisherige Materialien aus dem Stand der Technik.

20 Die Forderung nach hohem Klärpunkt, nematischer Phase bei -40°C sowie einem mittleren $\Delta\epsilon$ und einem hohen Wert für $\Delta\perp$ konnte bislang nur unzureichend erfüllt werden. Systeme wie z. B. die aus der WO 93/01263 bekannten weisen zwar vergleichbaren Klärpunkt und vergleichbar günstige Viskositäten auf, besitzen jedoch ungenügende Eigenschaften hinsichtlich der Zeitkonstanten der Spannungsabschwächung und Stabilität des elektrischen Stroms bei Temperatur- und Feuchtigkeitstests.

25 Andere Mischungssysteme besitzen vergleichbare Viskositäten und Werte von $\Delta\epsilon$, weisen jedoch nur Klärpunkte im Bereich von 60°C auf.

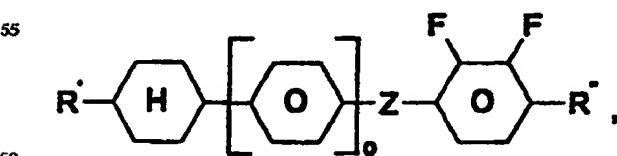
30 Die erfindungsgemäßen Flüssigkristallmischungen ermöglichen es, niedrige Viskositäten bei tiefen Temperaturen (bei $-20^{\circ}\text{C} \leq 400$, vorzugsweise $\leq 350 \text{ mm}^2/\text{s}$; bei $-30^{\circ}\text{C} \leq 800$, vorzugsweise $\leq 700 \text{ mm}^2/\text{s}$) und gleichzeitig dielektrische Anisotropiewerte $\epsilon_{\perp} \leq 2,5$, $\Delta\epsilon$ vorzugsweise $\geq 2,0$, vorzugsweise etwa 2 bis 10, insbesondere 3 bis 7, Klärpunkte oberhalb 65° , vorzugsweise oberhalb 85° , und einen hohen Wert für den spezifischen Widerstand zu erreichen, wodurch hervorragende AM-Anzeigen erzielt werden können.

35 Es versteht sich, daß durch geeignete Wahl der Komponenten der erfindungsgemäßen Mischungen auch höhere Klärpunkte (z. B. oberhalb 90°) bei höheren Schwellenspannungen oder niedrigere Klärpunkte bei niedrigeren Schwellenspannungen unter Erhalt der anderen vorteilhaften Eigenschaften realisiert werden können. Die erfindungsgemäßen AM-Anzeigen arbeiten vorzugsweise im ersten Transmissionsminimum nach Gooch und Tarry [C.H. Gooch and H.A. Tarry, Electron. Lett. 10, 2-4, 1974; C.H. Gooch and H.A. Tarry, Appl. Phys., Band 8, 1575-1584, 1975], wobei hier neben besonders günstigen elektrooptischen Eigenschaften wie z. B. hohe Steilheit der Kennlinie und geringe Winkelabhängigkeit des Kontrastes (DE-PS 30 22 818) bei gleicher Schwellenspannung wie in einer analogen Anzeige im zweiten Minimum eine kleinere dielektrische Anisotropie ausreichend ist. Die optische Weglänge $d \cdot \Delta n$ der erfindungsgemäßen AM-Anzeigen liegt zwischen 0,35 und 0,5, vorzugsweise zwischen 0,35 und 0,45. Hierdurch lassen sich unter Verwendung der erfindungsgemäßen Mischungen im ersten Minimum deutlich höhere spezifische Widerstände verwirklichen als bei Mischungen mit Cyanverbindungen. Der Fachmann kann durch geeignete Wahl der einzelnen Komponenten und deren Gewichtsanteile mit einfachen Routinemethoden die für eine vorgegebene Schichtdicke der MIM-Anzeige erforderliche Doppelbrechung einstellen.

40 Die Doppelbrechung der erfindungsgemäßen Medien beträgt vorzugsweise $< 0,100$, insbesondere $\leq 0,090$.

45 Die Viskosität bei 20°C ist vorzugsweise $\leq 20 \text{ mPa} \cdot \text{s}$. Der nematische Phasenbereich ist vorzugsweise mindestens 90° , insbesondere mindestens 110° . Vorzugsweise erstreckt sich dieser Bereich mindestens von -40° bis $+80^{\circ}$.

50 Messungen der "Capacity Holding Ratio" (HR) [S. Matsumoto et al., Liquid Crystals 5, 1320 (1989); K. Niwa et al., Proc. SID Conference, San Francisco, Juni 1984, S. 304 (1984); G. Weber et al., Liquid Crystals 5, 1381 (1989)] haben ergeben, daß erfindungsgemäße Mischungen enthaltend Verbindungen der Formel II eine deutlich geringere Abnahme der HR mit steigender Temperatur aufweisen als analoge Mischungen, bei denen die Verbindungen der Formel II durch Ester, Ether oder Tolane der Formel



60 mit Z gleich $-\text{COO}-$, $-\text{CH}_2\text{O}-$ oder $-\text{C}\equiv\text{C}-$ und o gleich 0 oder 1 ersetzt sind.
Die UV-Stabilität der erfindungsgemäßen Mischungen ist ebenfalls deutlich besser, d. h. sie zeigen eine wesentlich geringere Abnahme der HR bei Einwirkung von UV-Strahlung.
Die erzielten Schwellenspannungen $V_{10/0/20}$ sind im allgemeinen $\leq 2,55$ Volt und bevorzugt im Bereich von 1,8 bis 2,4 Volt.
Vorzugsweise basieren die erfindungsgemäßen Medien auf mehreren (vorzugsweise zwei oder mehr) Verbindungen der Formel I, d. h. der Anteil dieser Verbindungen ist $\geq 25\%$, vorzugsweise $\geq 40\%$, insbesondere 40 bis

96%.

Die Einzelverbindungen der Formeln I und II und ihrer Teilformeln, die in erfindungsgemäßen Medien verwendet werden können, sind entweder bekannt oder lassen sich analog zu bekannten Verbindungen herstellen.

Bevorzugte Ausführungsformen sind im folgenden angegeben:

— Medium enthält eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den allgemeinen Formeln Ia bis II:

5

10

15

20

25

30

35

40

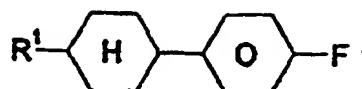
45

50

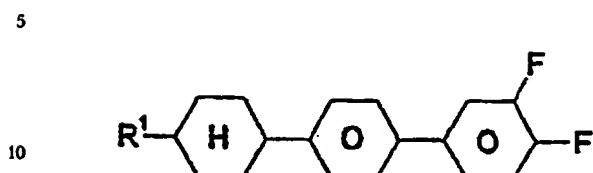
55

60

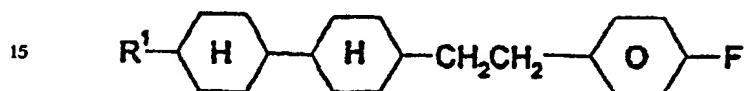
65



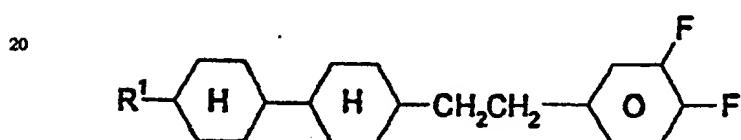
1a



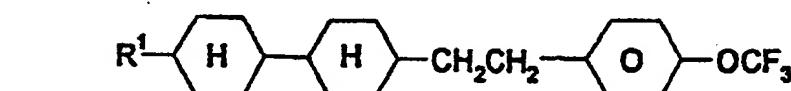
16



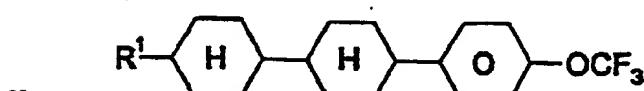
1c



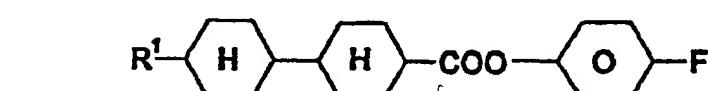
1d



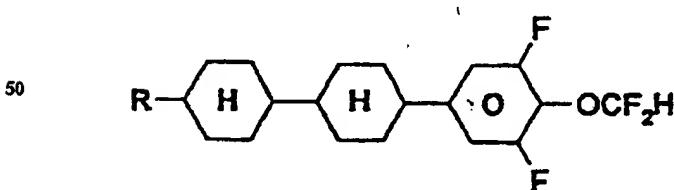
1e



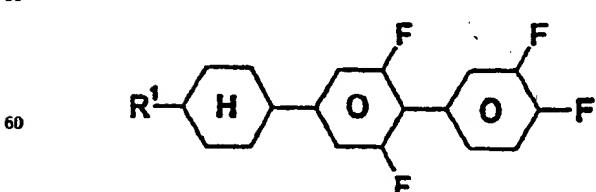
11



10

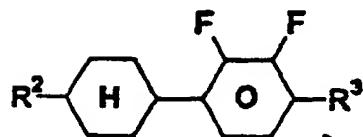


16



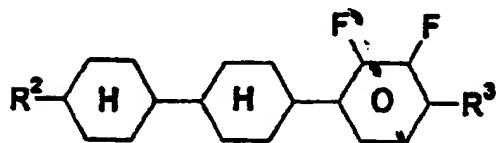
三

— Medium enthält eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den allgemeinen Formeln IIa bis IIb



11a

5



11b

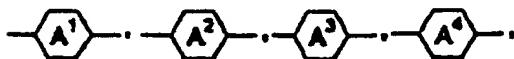
10

Es wurde gefunden, daß bereits ein relativ geringer Anteil an Verbindungen der Formeln I und II im Gemisch mit üblichen Flüssigkristallmaterialien zu einer deutlichen Verbesserung der Addressierzeiten und zu niedrigen Schwellenspannungen führt, wobei gleichzeitig breite nematische Phasen mit tiefen Übergangstemperaturen smektisch-nematisch beobachtet werden.

Der Ausdruck "Alkyl" der Reste Alkyl und Alkoxy umfaßt geradkettige und verzweigte Alkylgruppen mit 1-7 Kohlenstoffatomen, insbesondere die geradkettigen Gruppen Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Nonyl und Decyl sowie die entsprechenden Alkoxygruppen. Gruppen mit 2-5 Kohlenstoffatomen sind im allgemeinen bevorzugt.

Der Ausdruck "Alkenyl" der Reste Alkenyl und Alkenyloxy umfaßt geradkettige und verzweigte Alkenylgruppen mit 2-7 Kohlenstoffatomen, insbesondere die geradkettigen Gruppen. Als Alkenylgruppen sind C₂-C₇-1E-Alkenyl, C₄-C₇-3E-Alkenyl, C₅-C₇-4-Alkenyl, C₆-C₇-5-Alkenyl und C₇-6-Alkenyl, insbesondere C₂-C₇-1E-Alkenyl, C₄-C₇-3E-Alkenyl und C₅-C₇-4-Alkenyl und die entsprechenden Alkenyloxygruppen bevorzugt. Beispiele bevorzugter Alkenylgruppen sind Vinyl, 1E-Propenyl, 1E-Butenyl, 1E-Pentenyl, 1E-Hexenyl, 1E-Heptenyl, 3-Butenyl, 3E-Pentenyl, 3E-Hexenyl, 3E-Heptenyl, 4-Pentenyl, 4Z-Hexenyl, 4E-Hexenyl, 4Z-Heptenyl, 5-Hexenyl, 6-Heptenyl und dergleichen. Gruppen mit bis zu 5 Kohlenstoffatomen sind im allgemeinen bevorzugt.

Durch geeignete Wahl der Bedeutungen von R¹, R², R³,



35

Z¹, Z², L¹, L², Q und X können die Addressierzeiten, die Schwellenspannung, die Steilheit der Transmissionskennlinien etc. in gewünschter Weise eingestellt werden. Beispielsweise führen 1E-Alkenylreste, 3E-Alkenylreste, 2E-Alkenyloxyreste und dergleichen in der Regel zu kürzeren Addressierzeiten, verbesserten nematischen Tendenzen und einem höheren Verhältnis der elastischen Konstanten k₃₃ (bend) und k₁₁ (splay) im Vergleich zu Alkyl- bzw. Alkoxyresten. 4-Alkenylreste, 3-Alkenylreste und dergleichen ergeben im allgemeinen tiefere Schwellenspannungen und kleinere Werte von k₃₃/k₁₁ im Vergleich zu Alkyl- und Alkoxyresten. Eine Gruppe -CH₂CH₂- in Z¹ bzw. Z² führt im allgemeinen zu höheren Werten von k₃₃/k₁₁ im Vergleich zu einer einfachen Kovalenzbindung. Höhere Werte von k₃₃/k₁₁ ermöglichen z. B. flachere Transmissionskennlinien in MIM-Zellen.

Die optimalen Mischungsverhältnisse der Verbindungen der Formeln I und II hängen weitgehend von den gewünschten Eigenschaften, von der Wahl der Komponenten der Formeln I und II und von der Wahl weiterer gegebenenfalls vorhandener Komponenten ab. Geeignete Mischungsverhältnisse innerhalb des oben angegebenen Bereichs können von Fall zu Fall leicht ermittelt werden.

Die Gesamtmenge an Verbindungen der Formeln I und II in den erfindungsgemäßen Mischungen ist nicht kritisch. Die Mischungen können daher eine oder mehrere weitere Komponenten enthalten zwecks Optimierung verschiedener Eigenschaften. Der beobachtete Effekt auf die Addressierzeiten und die Schwellenspannung ist jedoch in der Regel um so größer je höher die Gesamtkonzentration der Verbindungen der Formeln I bis II ist.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Medien Verbindungen der Formel I, worin Q-X CF₃, OCF₃ oder OCHF₂ bedeutet. Eine günstige synergistische Wirkung mit den Verbindungen der Formel I, worin Q-X F bedeutet, führt zu besonders vorteilhaften Eigenschaften.

Die erfindungsgemäßen Medien können ferner eine Komponente C enthalten bestehend aus einer oder mehreren Verbindungen der allgemeinen Formel III mit einer dielektrischen Anisotropie von -1,5 bis +1,5



III

65

worin

R⁴ und R⁵ jeweils unabhängig voneinander n-Alkyl, n-Alkoxy, ω -Fluoralkyl oder n-Alkenyl mit bis zu 9 Kohlenstoffatomen,

die Ringe A⁵, A⁶ und A⁷ jeweils unabhängig voneinander 1,4-Phenylen, 2- oder 3-Fluor-1,4-phenylen, trans-1,4-Cyclohexylen oder 1,4-Cyclohexenyl,

5 Z¹ und Z² jeweils unabhängig voneinander $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{C}\equiv\text{C}-$, $-\text{CO}-\text{O}-$, $-\text{O}-\text{CO}-$ oder eine Einfachbindung und
m 0, 1 der 2 bedeuten.

Komponente C enthält vorzugsweise eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus III1 bis III3:

10



III1

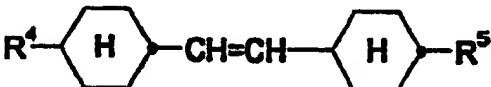
15



III2

20

25

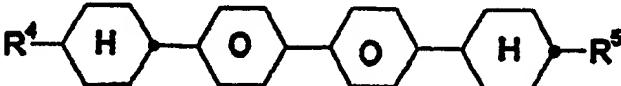


III3

worin R⁴ und R⁵ die unter Formel III angegebene Bedeutung aufweisen.

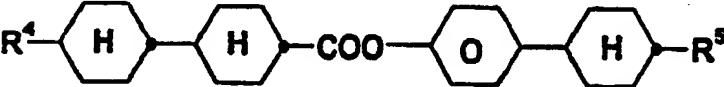
Ferner enthält Komponente C vorzugsweise zusätzlich eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus III4 und III5:

35



III4

40



III5

worin R⁴ und R⁵ die unter Formel III angegebene Bedeutung aufweisen und die 1,4-Phenylengruppen in III4 bis III5 jeweils unabhängig voneinander auch ein- oder mehrfach durch Fluor substituiert sein können.

45 In einer bevorzugten Ausführungsform besteht die erfindungsgemäße Zusammensetzung im wesentlichen aus

75—95% von mindestens fünf Verbindungen der Formel I,

3—15% von mindestens einer Verbindung der Formel II, sowie

5—15% von mindestens einer Verbindung der Formel III, insbesondere

50 80—90% von mindestens fünf Verbindungen ausgewählt aus den Formeln Ia bis II,

3—10% von mindestens einer Verbindung der Formel II und

5—10% von mindestens einer Verbindung der Formel III1.

55 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform bestehen die erfindungsgemäßen Medien im wesentlichen aus

- a) mindestens einer Verbindung der Formel Ia,
- b) mindestens drei Verbindungen ausgewählt aus den Formeln Ib, Ic, Id und Ie,
- c) mindestens einer Verbindung ausgewählt aus den Formeln Ig und Ih,
- d) mindestens einer Verbindung der Formel IIa oder IIb und
- 60 e) mindestens einer Verbindung der Formel III1 oder III2.

Der Aufbau der erfindungsgemäßen MIM-Anzeigen aus Polarisatoren, Elektrodengrundplatten und Elektroden mit Oberflächenbehandlung entspricht der für derartige Anzeigen üblichen Bauweise. Dabei ist der Begriff der üblichen Bauweise hier weit gefaßt und umfaßt auch alle Abwandlungen und Modifikationen der MIM-Anzeige, insbesondere auch seitliche MIM.

65 Ein wesentlicher Unterschied zwischen den erfindungsgemäßen Anzeigen und den bisher üblichen auf der Basis der verdrillten nematischen Zelle besteht jedoch in der Wahl der Flüssigkristallparameter in der Flüssigkri-

stallschicht.

Die Herstellung der erfundungsgemäß verwendbaren Flüssigkristallmischungen erfolgt in an sich üblicher Weise. In der Regel wird die gewünschte Menge der in geringerer Menge verwendeten Komponenten in den den Hauptbestandteil ausmachenden Komponenten gelöst, zweckmäßig bei erhöhter Temperatur. Es ist auch möglich, Lösungen der Komponenten in einem organischen Lösungsmittel, z. B. in Aceton, Chl roform oder Methanol, zu mischen und das Lösungsmittel nach Durchmischung wieder zu entfernen, beispielsweise durch Destillation.

Die Dielektrika können auch weitere, dem Fachmann bekannte und in der Literatur beschriebene Zusätze enthalten. Beispielsweise können 0—15% pleochroitische Farbstoffe oder chirale Dotierstoffe zugesetzt werden.

\ C bedeutet eine kristalline, S eine smektische, S_B eine B-, N eine nematische und I die isotrope Phase.

\ V₁₀ bedeutet die Spannung für 10% Transmission (Blickrichtung senkrecht zur Plattenoberfläche). t_{on} bezeichnet die Einschaltzeit und t_{off} die Ausschaltzeit bei einer Betriebsspannung entsprechend dem 2,5fachen Wert von V₁₀. Δn bezeichnet die optische Anisotropie und n_o den Brechungsindex. Δε bezeichnet die dielektrische Anisotropie Δε = ε||-ε_⊥, wobei ε|| die Dielektrizitätskonstante parallel zu den Moleküllängsachsen und ε_⊥ die Dielektrizitätskonstante senkrecht dazu bedeutet. Die elektrooptischen Daten wurden in einer TN-Zelle im 1. Minimum (d. h. bei einem d·Δn-Wert von 0,5 mm) bei 20°C gemessen, sofern nicht ausdrücklich etwas anderes angegeben wird. Die optischen Daten wurden bei 20°C gemessen, sofern nicht ausdrücklich etwas anderes angegeben wird.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern, ohne sie zu begrenzen. Vor- und nachstehend sind alle Temperaturen in Grad Celsius angegeben. Alle Prozentangaben bedeuten Gewichtsprozent.

In der vorliegenden Anmeldung und in den folgenden Beispielen sind die Strukturen der Flüssigkristallverbindungen durch Acronyme angegeben, wobei die Transformation in chemische Formeln gemäß folgender Tabelle A erfolgt. Die in der Tabelle A aufgeführten Strukturen stellen bevorzugte Komponenten der erfundungsgemäß nematischen Medien dar. Alle Reste C_nH_{2n+1} sind geradkettige Alkylreste mit n bzw. m Kohlenstoffatomen. In Tabelle A ist nur das Acronym für den Grundkörper angegeben. Im Einzelfall folgt, getrennt vom Acronym für den Grundkörper, mit einem Strich ein Code für die Substituenten R¹, R², L¹, L² und L³.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

	Code for R ¹ , R ¹ R ² , L ¹ L ² , L ³	R ²	L ¹	L ²	L ³
5	nM	C _n H _{2n+1}	C _n H _{2n+1}	H	H
	nOM	C _n H _{2n+1}	OC _n H _{2n+1}	H	H
10	nO.M	OC _n H _{2n+1}	C _n H _{2n+1}	H	H
	n	C _n H _{2n+1}	CN	H	H
	nN.F	C _n H _{2n+1}	CN	H	F
	nF	C _n H _{2n+1}	F	H	H
15	nOF	OC _n H _{2n+1}	F	H	H
	nCl	C _n H _{2n+1}	Cl	H	H
	nF.F	C _n H _{2n+1}	F	H	F
	nOMFF	C _n H _{2n+1}	OC _n H _{2n+1}	F	F
20	nMF	C _n H _{2n+1}	C _n H _{2n+1}	F	H
	nCF ₃	C _n H _{2n+1}	CF ₃	H	H
	nOCF ₃	C _n H _{2n+1}	OCF ₃	H	H
25	nOCF ₂	C _n H _{2n+1}	OCHF ₂	H	H
	nS	C _n H _{2n+1}	NCS	H	H
	rVsN	C _r H _{2r+1} -CH=CH-C _s H _{2s} -	N	H	H
	rEaN	C _r H _{2r+1} -O-C ₂ H _{2s} -	CN	H	H
30	nNF	C _n H _{2n+1}	CN	F	H
	nAm	C _n H _{2n+1}	COOC _n H _{2n+1}	H	H
	nF.F.F	C _n H _{2n+1}	F	H	F
35	nCl.F.F	C _n H _{2n+1}	Cl	H	F
	nCF ₃ .F.F	C _n H _{2n+1}	CF ₃	H	F
	nOCF ₃ .F.F	C _n H _{2n+1}	OCF ₃	H	F
	nOCF ₂ .F.F	C _n H _{2n+1}	OCHF ₂	H	F
40	nOCF ₃ .F	C _n H _{2n+1}	OCF ₃	H	F

45

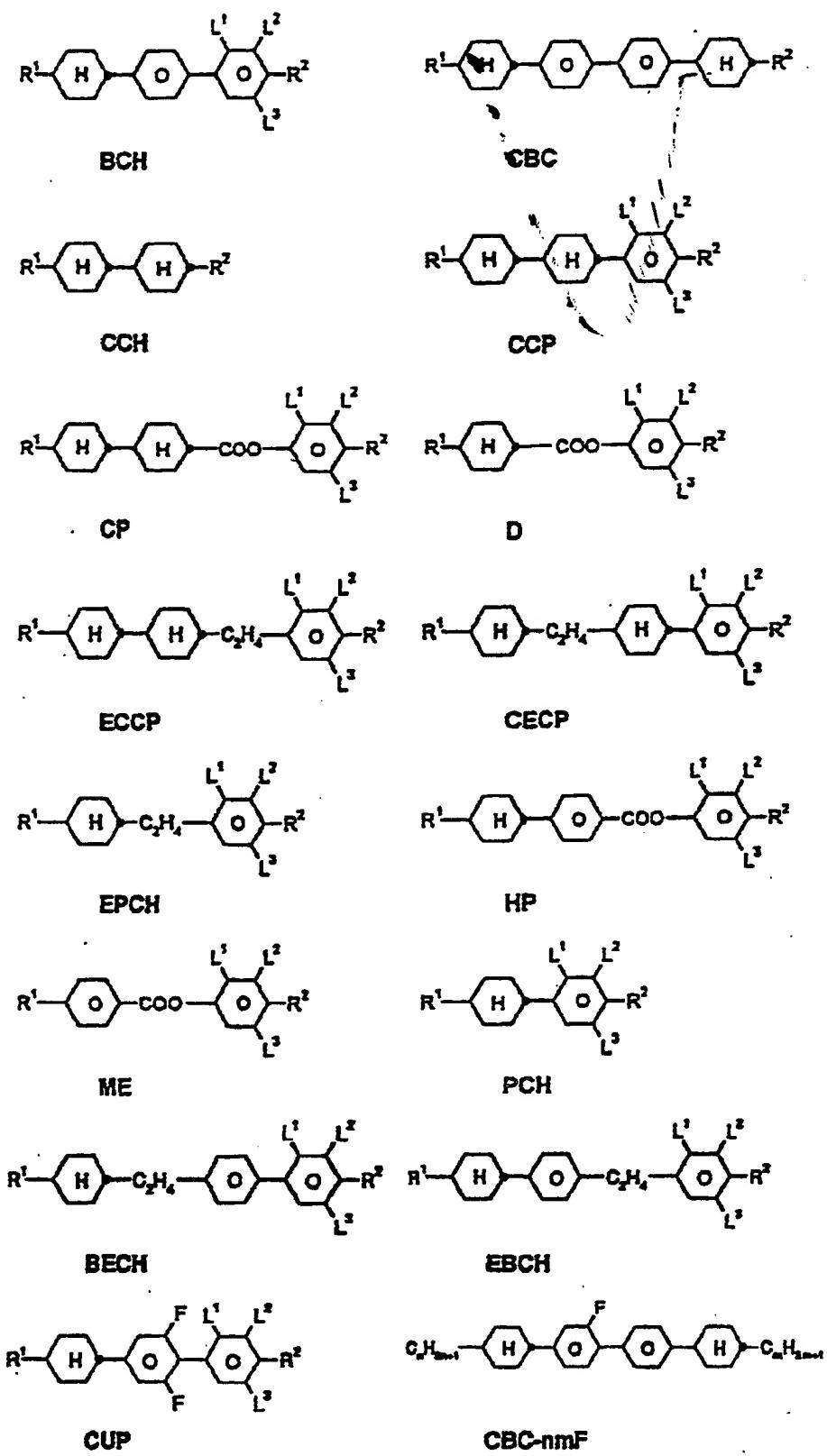
50

55

60

65

Tabelle A



Beispiel 1

Eine MIM-Anzeige enthält das folgend flüssigkristalline Medium und besitzt folgende elektrooptische Eigenschaften:

5	PCH-7F	4%
	PCH-302	7%
	CCP-20CF ₃	7%
	CCP-30CF ₃	7%
10	CCP-40CF ₃	6%
	CCP-50CF ₃	6%
	BCH-3FF	7%
	BCH-5FF	7%
15	CP-30CF ₃	5%
	CP-50CF ₃	5%
	ECCP-3FF	10%
	ECCP-5FF	10%
	CCP-30CF2FF	3%
20	PCH-302FF	3%
	PCH-502FF	3%

$$T_{(N,I)} = 88^\circ\text{C}$$

$$\Delta n = 0,0872$$

$$\text{Viskosität (20°C): } 16 \text{ mm}^2/\text{s}$$

$$\text{Viskosität (0°C): } 47 \text{ mm}^2/\text{s}$$

$$\Delta \epsilon = +4,8$$

$$\epsilon_{\perp} = 3,7$$

$$30 \quad V_{10} = 2,12 \text{ V}$$

$$V_{90} = 3,10 \text{ V}$$

$$\text{H.R. (100°C)} = 96\%$$

Beispiel 2

35	PCH-7F	6%
	PCH-302	7%
	CCP-20CF ₃	7%
	CCP-30CF ₃	7%
40	CCP-40CF ₃	6%
	CCP-50CF ₃	6%
	BCH-3FF	7%
	BCH-5FF	7%
45	CP-30CF ₃	5%
	CP-50CF ₃	5%
	ECCP-3FF	10%
	ECCP-5FF	10%
	CCP-30CF2FF	3%
50	PCH-302FF	7%
	PCH-502FF	7%

$$T_{(N,I)} = 90^\circ\text{C}$$

$$55 \quad \Delta n = 0,0916$$

$$\text{Viskosität} = 11 \text{ mm}^2/\text{s}$$

$$\Delta \epsilon = +4,2$$

$$\epsilon_{\perp} = 4,0$$

$$V_{10} = 2,2 \text{ V}$$

$$60 \quad V_{90} = 3,2 \text{ V}$$

Beispiel 3

PCH-7F	6%	
PCH-302	7%	
CCP-20CF ₃	3%	5
CCP-30CF ₃	3%	
CCP-40CF ₃	3%	
CCP-50CF ₃	3%	
BCH-3FF	7%	
BCH-5FF	7%	10
CP-30CF ₃	5%	
CP-50CF ₃	5%	
ECCP-3FF	10%	
ECCP-5FF	10%	15
CCP-30CF2.F.F	3%	
PCH-302FF	7%	
PCH-502FF	7%	
CCP-31FF	7%	
CCP-32FF	7%	20

$T_{(N,l)} = 88^\circ\text{C}$
 $\Delta n = 0,0925$
 Viskosität = 19 mm²/s
 $\Delta \epsilon = 3,1$
 $\epsilon_{\perp} = 4,1$
 $V_{10} = 2,3 \text{ V}$
 $V_{90} = 3,3 \text{ V}$

25

30

Beispiel 4

PCH-7F	6%	
PCH-302	7%	
CCP-20CF ₃	3%	35
CCP-30CF ₃	3%	
CCP-40CF ₃	3%	
CCP-50CF ₃	3%	
BCH-3FF	7%	
BCH-5FF	7%	40
CP-30CF ₃	5%	
CP-50CF ₃	5%	
ECCP-3FF	10%	
ECCP-5FF	10%	45
CCP-30CF2.F.F	3%	
PCH-302FF	7%	
PCH-502FF	7%	
CCP-302FF	7%	
CCP-502FF	7%	50

$T_{(N,l)} = 95^\circ\text{C}$
 $\Delta n = 0,0940$
 Viskosität = 20 mm²/s
 $\Delta \epsilon = 2,8$
 $\epsilon_{\perp} = 4,5$
 $V_{10} = 2,5 \text{ V}$
 $V_{90} = 3,9 \text{ V}$

55

60

65

Beispiel 5

	PCH-7F	10%
	PCH-302	9%
5	CCP-20CF ₃	-%
	CCP-30CF ₃	3%
	CCP-40CF ₃	-%
	CCP-50CF ₃	3%
10	BCH-3F.F	7%
	BCH-5F.F	7%
	C _P -30CF ₃	4%
	C _P -50CF ₃	4%
	ECCP-3F.F	8%
15	ECCP-5F.F	8%
	CCP-30CF2.F.F	3%
	PCH-302FF	5%
	PCH-502FF	5%
20	CCP-21FF	5%
	CCP-31FF	5%
	CCP-302FF	7%
	CCP-502FF	7%
25	$T_{(N,I)} = 91^\circ\text{C}$	
	$\Delta n = 0,0940$	
	Viskosität = 20 mm ² /s	
	$\Delta \epsilon = 2,2$	
	$\epsilon_{\perp} = 4,7$	
30	$V_{10} = 2,5 \text{ V}$	
	$V_{90} = 3,8 \text{ V}$	

Beispiel 6

35	PCH-7F	10%
	PCH-302	9%
	CCP-20CF ₃	-%
	CCP-30CF ₃	3%
40	CCP-40CF ₃	-%
	CCP-50CF ₃	3%
	BCH-3F.F	7%
	BCH-5F.F	7%
	CBC-33	4%
45	CBC-53F	4%
	ECCP-3F.F	8%
	ECCP-5F.F	8%
	CCP-30CF2.F.F	3%
	PCH-302FF	5%
50	PCH-502FF	5%
	BCH-31F	5%
	BCH-33F	5%
	CCP-302FF	7%
55	CCP-502FF	7%
	$T_{(N,I)} = 91^\circ\text{C}$	
	$\Delta n = 0,1160$	
	Viskosität = 21 mm ² /s	
60	$\Delta \epsilon = 1,9$	
	$\epsilon_{\perp} = 4,8$	
	$V_{10} = 2,5 \text{ V}$	
	$V_{90} = 3,7 \text{ V}$	

DE 195 21 483 A1

Beispiel 7

PCH-7F	10%	5
PCH-302	9%	
CCP-20CF ₃	-%	
CCP-30CF ₃	3%	10
CCP-40CF ₃	-%	
CCP-50CF ₃	3%	
BCH-3FF	7%	
BCH-5FF	7%	
CBC-33	4%	
CBC-53F	5%	15
CUP-2FF	6%	
CUP-3FF	5%	
CUP-5FF	3%	
CCP-30CP2.FF	5%	20
PCH-302FF	5%	
PCH-502FF	5%	
CCP-21FF	5%	
CCP-31FF	7%	25
CCP-302FF	7%	
CCP-502FF		

$T_{(N,I)} = 86^\circ\text{C}$
 $\Delta n = 0,1044$
 Viskosität = 22 mm²/s
 $\Delta \epsilon = 3,3$
 $\epsilon_{\perp} = 5,2$
 $V_{10} = 2,05 \text{ V}$
 $V_{90} = 3,20 \text{ V}$

Beispiel 8

PCH-6F	12%	40
PCH-7F	11%	
CCP-30CF ₃	12%	
CPTP-30CF ₃	10%	
BCH-3FF	15%	
BCH-5FF	15%	45
PCH-302FF	5%	
PCH-502FF	6%	
CPTP-302FF	7%	
CPTP-502FF	7%	50

$T_{(N,I)} = 89^\circ\text{C}$
 $\Delta n = 0,1358$
 Viskosität = 21 mm²/s
 $\Delta \epsilon = 3,4$
 $\epsilon_{\perp} = 5,1$
 $V_{10} = 2,3 \text{ V}$
 $V_{90} = 3,3 \text{ V}$

65

Beispiel 9

	PCH-6F	12%
	PCH-7F	11%
5	CCP-30CF ₃	12%
	CPTP-30CF ₃	10%
	BCH-3F.F	15%
	BCH-5F.F	15%
10	PCH-302FF	5%
	PCH-502FF	6%
	CCP-302FF	7%
	CCP-502FF	7%

15 $T_{(N,I)} = 81^\circ C$
 $\Delta n = 0,1185$
 Viskosität = 17 mm²/s
 $\Delta \epsilon = 3,6$
 20 $\epsilon_{\perp} = 5,2$
 $V_{10} = 2,2 V$
 $V_{90} = 3,3 V$

Beispiel 10

25	PCH-6F	12%
	PCH-7F	11%
	CCP-2FF	3%
	CCP-3FF	5%
30	CCP-5FF	4%
	CPTP-30CF ₃	10%
	BCH-3FF	15%
	BCH-5FF	5%
35	PCH-302FF	6%
	PCH-502FF	7%
	CCP-31FF	7%
	CCP-32FF	

40 $T_{(N,I)} = 80^\circ C$
 $\Delta n = 0,1108$
 Viskosität = 16 mm²/s
 $\Delta \epsilon = 3,9$
 45 $\epsilon_{\perp} = 4,7$
 $V_{10} = 2,10 V$
 $V_{90} = 2,95 V$

Beispiel 11

50	PCH-6F	12%
	PCH-7F	11%
	CCP-30CF ₃	12%
	CPTP-30CF ₃	10%
55	BCH-3FF	15%
	BCH-5FF	5%
	D-302FF	6%
	D-502FF	7%
60	CCP-302FF	7%
	CCP-502FF	

65 $T_{(N,I)} = 87^\circ C$
 $\Delta n = 0,1139$
 Viskosität = 17 mm²/s
 $\Delta \epsilon = 3,6$
 $\epsilon_{\perp} = 5,1$

$V_{10} = 2,3 \text{ V}$
 $V_{90} = 3,2 \text{ V}$

Beispiel 12

PCH-6F	8%	5
PCH-7F	8%	
CCP-30CF ₃	12%	
CPTP-30CF ₃	9%	
CPTP-50CF ₃	8%	10
BCH-3FF	15%	
BCH-5FF	15%	
PCH-302FF	5%	
PCH-502FF	6%	15
CCP-302FF	7%	
CCP-502FF	7%	

$T_{(N)} = 96^\circ \text{C}$
 $\Delta n = 0,1283$
 Viskosität = 18 mm²/s
 $\Delta \epsilon = 3,9$
 $\epsilon_{\perp} = 5,2$
 $V_{10} = 2,2 \text{ V}$
 $V_{90} = 3,2 \text{ V}$

Beispiel 13

PCH-6F	6%	30
PCH-7F	6%	
PTP-20F	2%	
PTP-40F	2%	
CCP-30CF ₃	6%	
CCP-3FF	6%	35
CPTP-30CF ₃	9%	
CPTP-50CF ₃	8%	
BCH-3FF	15%	
BCH-5FF	15%	
PCH-302FF	5%	40
CCP-302FF	7%	
CCP-502FF	7%	

$T_{(N)} = 101^\circ \text{C}$
 $\Delta n = 0,1382$
 Viskosität = 18 mm²/s
 $\Delta \epsilon = 4,1$
 $\epsilon_{\perp} = 5,2$
 $V_{10} = 1,95 \text{ V}$
 $V_{90} = 2,86 \text{ V}$

55

60

65

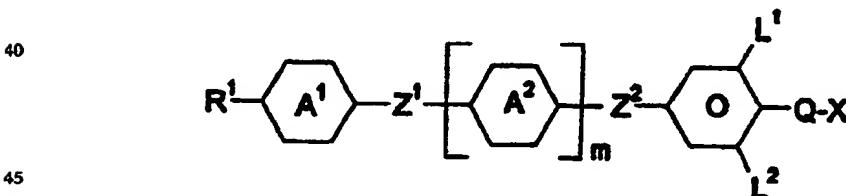
Beispiel 14

	PCH-7F	20%
5	CCP-20CF ₃	7%
	CCP-30CF ₃	8%
	CCP-40CF ₃	7%
	CCP-50CF ₃	7%
	BCH-3F.F	5%
10	BCR-5F.F	5%
	ECCP-3FF	13%
	ECCP-5FF	13%
	CBC-33F	3%
	CBC-53F	3%
15	CCP-30CF2.F.F	3%
	PCH-302FF	3%
	PCH-502FF	3%

20 $T_{(N,I)} = 90^\circ\text{C}$
 $\Delta n = 0,0871$
 Viskosität (20°C): 17 mm²/s
 Viskosität (0°C): 49 mm²/s
 $\Delta \epsilon = +4,5$
 25 $\epsilon_{\perp} = 3,6$
 $V_{10} = 2,15 \text{ V}$
 $V_{90} = 3,15 \text{ V}$

Patentansprüche

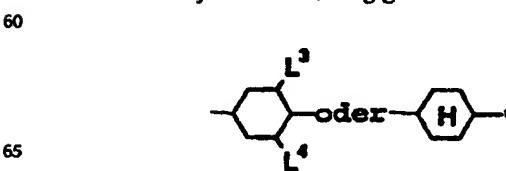
30 1. AM-Flüssigkristallanzeige, bestehend aus
 — einer AM-Diodenanordnung
 -- einem Paar paralleler Substrate und einem zwischen dem Paar Substraten angeordneten nematischen flüssigkristallinen Medium, das auf
 35 a) einer Komponente A mit positiver dielektrischer Anisotropie aus einer oder mehreren Verbindungen der Formel I



worin
 R¹ Alkyl, Alkyloxy, Alkenyloxy, Oxaalkyl oder Alkenyl mit 1 bis 15 C-Atomen,
 50 QCF₂, OCF₂, OCFH, OCH₂CFH, OCHFCF₂, OCF₂CF₂ oder eine Einfachbindung,
 X F oder Cl,
 Z¹ und Z² jeweils unabhängig voneinander —C=C—, —COO—, —CH₂CH— oder eine Einfachbindung

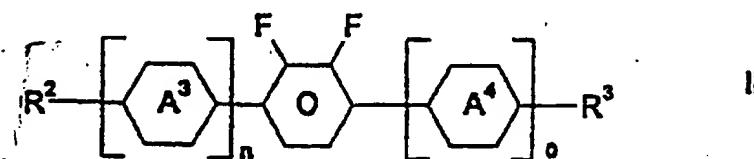


jeweils unabhängig voneinander

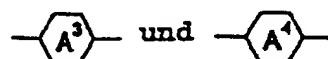


L₁, L₂, L₃ und L₄ jeweils unabhängig voneinander H oder F und

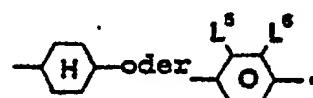
m 0 oder 1 bedeuten,
 b) einer Komponente B mit negativer dielektrischer Anisotropie basiert,
 dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente B aus einer oder mehreren Verbindungen der Formel II



15
 besteht, worin
 R² die Bedeutung von R¹ besitzt,
 R³ die Bedeutung von R¹ oder X—Q besitzt,



jeweils unabhängig voneinander



30
 L₅ und L₆ jeweils unabhängig voneinander H oder F,
 n 1 oder 2 und
 m 0 oder 1 bedeuten.

35
 2. AM-Flüssigkristallanzeige nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das nematische flüssigkristalline Medium eine dielektrische Anisotropie von etwa 10, insbesondere von etwa 3 bis 7, aufweist.

3. AM-Flüssigkeitsanzeige nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das nematische flüssigkristalline Medium einen Klärpunkt von mehr als 85°C aufweist.

4. AM-Flüssigkristallanzeige nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung der Formel I ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus den Formeln Ia bis II:

20

25

30

35

40

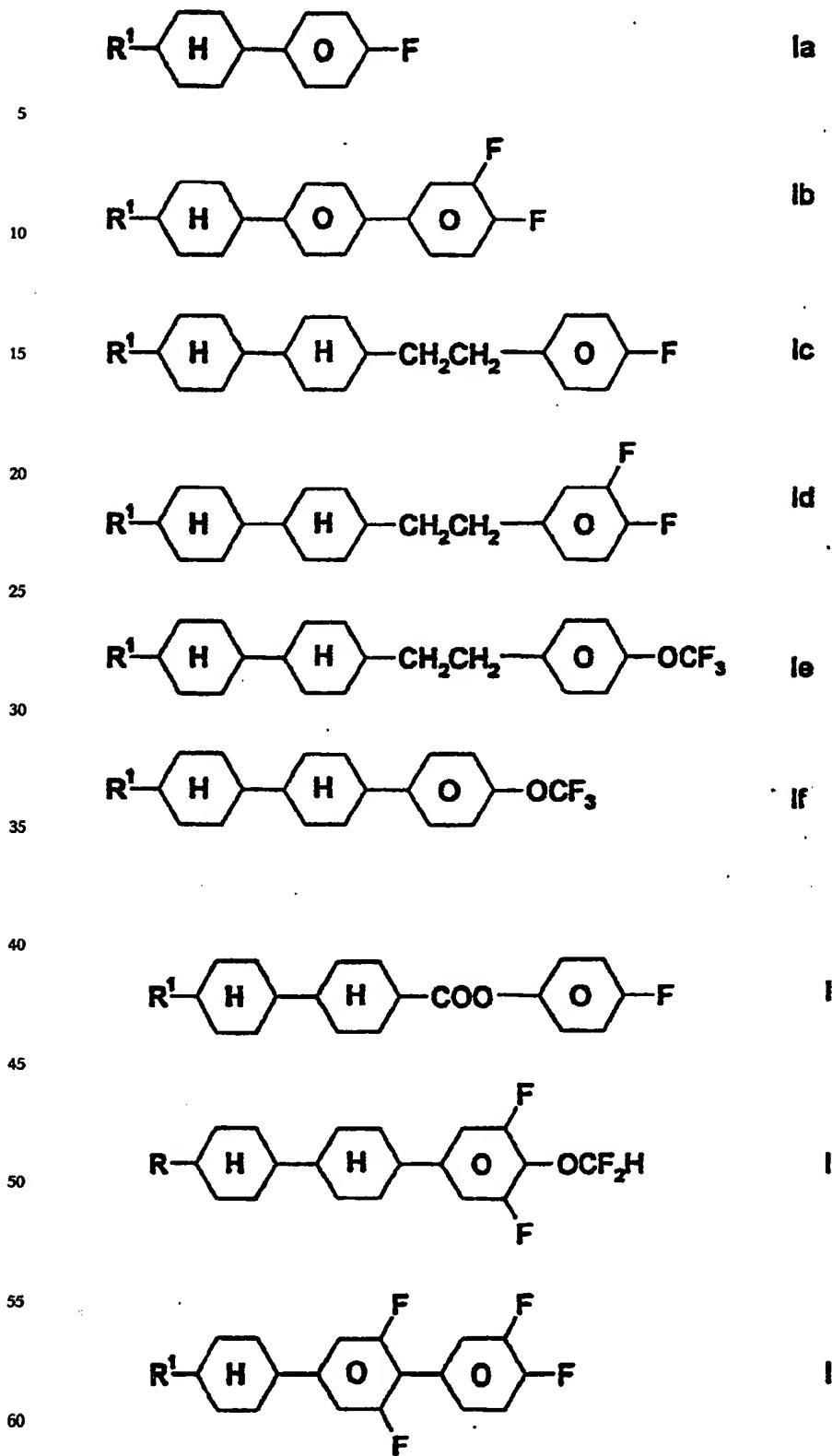
45

50

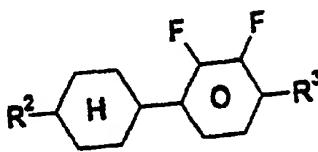
55

60

65

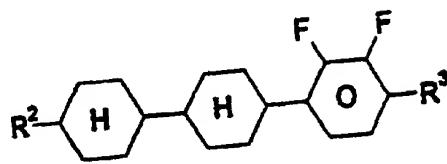


65 5. AM-Flüssigkristallanzeig nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung der Formel II ausgewählt ist aus der Gruppe b stehend aus den Formeln IIa bis IIb:



IIa

5



IIb

10

6. AM-Flüssigkristallanzeige nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Wert für die mittlere dielektrische Anisotropie (ϵ) mehr als 8 ist.
 7. AM-Flüssigkristallanzeige nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es sich um eine MIM-Anzeige handelt.
 8. Nematics flüssigkristallines Medium, bestehend aus einer Zusammensetzung der in einem der Ansprüche 1 bis 6 definierten Art.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -